

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-151957

(43)Date of publication of application : 18.06.1993

(51)Int.Cl.

H01M 4/06

H01M 4/42

H01M 4/60

(21)Application number : 03-339315

(71)Applicant : TOSHIBA BATTERY CO LTD

(22)Date of filing : 29.11.1991

(72)Inventor : OKAYAMA TEIJI

YODA KIYOTO

MIYASAKA KOJIRO

## (54) ALKALINE BATTERY

### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a high performance alkaline battery, which can prevent corrosion of zinc alloy powder due to alkaline electrolytic solution even without subjecting the zinc alloy powder to an amalgamation process and which can accordingly suppress rise of the internal pressure associate with hydrogen gas generation during storage.

CONSTITUTION: An alkaline battery is equipped with a gel-form negative electrode including an alkaline electrolytic solution and zinc alloy powder as active material, wherein the gel-form negative electrode further includes a surface active agent having alkyl phenyl radical as lipophilic radical in each molecule and a specific amount of a bismuth compound.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-151957

(43)公開日 平成5年(1993)6月18日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 M 4/06	U			
4/42				
4/60				

審査請求 未請求 請求項の数1(全 8 頁)

(21)出願番号	特願平3-339315	(71)出願人	000003539 東芝電池株式会社 東京都品川区南品川3丁目4番10号
(22)出願日	平成3年(1991)11月29日	(72)発明者	岡山 定司 東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝電池株式会社内
		(72)発明者	依田 清人 東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝電池株式会社内
		(72)発明者	宮坂 幸次郎 東京都品川区南品川三丁目4番10号 東芝電池株式会社内
		(74)代理人	弁理士 津国 肇 (外1名)

(54)【発明の名称】 アルカリ電池

(57)【要約】

【構成】 活物質としての亜鉛合金粉末と、アルカリ電解液を含有するゲル状負極を備えたアルカリ電池において、前記ゲル状負極が、さらに特定量のビスマス化合物及び分子中に親油性基としてアルキルフェニル基を有する界面活性剤を含むことを特徴とするアルカリ電池。

【効果】 亜鉛合金粉末を汞化处理しなくても、アルカリ電解液による亜鉛合金粉末の腐食を防止し、そのことによって、貯蔵中の水素ガス発生に伴う内圧上昇を抑制でき、高性能のアルカリ電池が得られる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 活物質としての亜鉛合金粉末と、アルカリ電解液を含有するゲル状負極を備えたアルカリ電池において、前記ゲル状負極が、

(A) 亜鉛合金粉末100重量部、

(B) ビスマス化合物をビスマス換算で0.01~1.0重量部、及び

(C) 分子中に親油性基としてアルキルフェニル基を有する界面活性剤0.01~1.0重量部を含むことを特徴とするアルカリ電池。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明はアルカリ電池に関し、さらに詳しくは、汞処理を施さなくても亜鉛合金粉末が腐食しない、耐食性ゲル状負極を備えたアルカリ電池に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、アルカリ電池では、活物質としての亜鉛粉末とアルカリ電解液とをゲル化したゲル状負極が用いられている。このようなアルカリ電池では、ゲル状負極中の亜鉛粉末がアルカリ電解液で腐食されると、水素ガスを発生して内圧が上昇したり、電池容量が低下する。この亜鉛粉末の腐食は、主に亜鉛粉末の水素過電圧が低いことが原因である。このため、前記亜鉛粉末の表面を水銀でアマルガム化する汞処理を施すことによって、該亜鉛粉末の水素過電圧を高めている。

【0003】ところが、近年、環境公害を起こさないために、電池内の水銀量の低減が望まれている。このようなことから、汞処理に用いる水銀量が少なくても十分な耐食性を有する負極活物質として、種々の金属元素（たとえば、鉛、インジウム、ビスマス、アルミニウム、ガリウムなど）を亜鉛に添加した組成の亜鉛合金粉末が用いられるようになってきた。

【0004】しかしながら、前記のような組成の亜鉛合金粉末は、まったく汞処理されていない場合には、電解液に対する十分な耐食性を得ることができない。そのため、こうした無汞亜鉛合金粉末を負極活物質として用いたアルカリ電池では、貯蔵中に水素ガス発生による内圧上昇を抑制することができないという問題点があった。

## 【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来の問題点を解決するためになされたもので、汞処理されていない亜鉛合金粉末の腐食を十分に防止したゲル状負極を備え、貯蔵中の水素ガス発生による内圧上昇を抑制したアルカリ電池を提供しようとするものである。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち、本発明のアルカリ電池は、活物質としての亜鉛合金粉末と、アルカリ電解液を含有するゲル状負極を備えたアルカリ電池にお

いて、前記ゲル状負極が、(A) 亜鉛合金粉末100重量部、(B) ビスマス化合物をビスマス換算で0.01~1.0重量部、及び(C) 分子中に親油性基としてアルキルフェニル基を有する界面活性剤0.01~1.0重量部を含むことを特徴とする。

【0007】(A)の亜鉛合金粉末は、汞処理が施されていないもので、その組成としては、鉛、インジウム、アルミニウム、ガリウム、カドミウム、タリウム、ニッケル、コバルト、ビスマス及びビスズのうちの少なくとも1種を亜鉛に添加した組成を挙げることができる。亜鉛合金粉末の粒径は75~300 $\mu$ mの範囲内であることが望ましい。その理由は、粒径が75 $\mu$ m未満では比表面積が大きくなって電解液との接触面積が増加するため、貯蔵中に発生する水素ガス量が多くなる恐れがある。一方、その粒径が300 $\mu$ mを越えると、ゲル状負極に占める亜鉛合金粉末の密度が低下して、電池容量の減少を招く恐れがある。

【0008】前記のアルカリ電解液としては、たとえば水酸化カリウム水溶液、水酸化ナトリウム水溶液などが挙げられる。アルカリ電解液には、必要に応じて、8重量%以下の酸化亜鉛を、亜鉛酸塩の形で溶解させてもよい。

【0009】(B)のビスマス化合物は、酸化ビスマス( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )、水酸化ビスマス( $\text{Bi}(\text{OH})_3$ )、塩化ビスマス( $\text{BiCl}_3$ )、硝酸ビスマス( $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$ )及び硫酸ビスマス( $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$ )などが挙げられ、1種でも、また2種以上の混合物として用いてもよい。

【0010】(B)のビスマス化合物の配合量は、

(A)の亜鉛合金粉末100重量部に対してビスマス換算で0.01~1.0重量部である。含有量が0.01重量部未満では、亜鉛合金粉末に対する防食効果が十分に発揮されない。一方、その含有量が1.0重量%を越えると、貯蔵中に水素ガスが発生する。これは、アルカリ電解液中のビスマスイオン濃度が高くなって、ゲル状負極中に金属ビスマスが浮遊状態で析出し、この金属ビスマスが貯蔵中に酸化されることによるものと考えられる。

【0011】(C)の界面活性剤としては、分子中に親油性基として、一般式

【0012】

【化1】



【0013】(式中、Rはアルキル基を表す)で示されるアルキルフェニル基を有するものが、亜鉛合金粉末の表面に安定な被膜を形成して、電池の放電持続時間を低下させることなく、(B)のビスマス化合物との相乗効果で優れた防食性を示すことから用いられる。このよう

な界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルリン酸エステル及びその塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステル及びその塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルスルホン酸及びその塩、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルメチレンカルボン酸及びその塩、ならびにポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテルなどが例示される。塩はナトリウム塩又はカリウム塩のようなアルカリ金属塩が好ましい。また、アルキル基Rとしては、ペンチル、オクチル、ノニル、デシル、ドデシル、トリデシル、テトラデシル、オクタデシル、イコシル、ペンタトリアコンチルなどが例示され、直鎖状でも分岐状でもよく、放電持続時間が長いことから、炭素数35以下のものが好ましく、防食効果の優れていることから、炭素数5~18のものがとくに好ましい。炭素数が35を越えるもの、たとえばテトラコンチルベンゼンスルホン酸カリウムは、親油性基が親水性基に比べて著しく過大になるため、亜鉛合金粉末の表面に吸着しにくくなり、電解液中に残存して放電反応を妨げ、放電持続時間を低下させる傾向がある。ポリオキシエチレン鎖を有する界面活性剤では、放電持続時間の長いことから、その平均付加モル数は1~60が好ましく、目的に応じて各種の分子構造のものが容易に入手できることから、4~40がより好ましい。平均付加モル数が60を越えるもの、たとえばポリオキシエチレン(70)ノニルフェニルエーテル硫酸エステルカリウム塩(カッコ内は平均付加モル数を示す)は、親水性基が親油性基に比べて著しく過大になるため、電解液中に残存して放電反応を妨げ、放電持続時間を低下させる傾向がある。界面活性剤(C)は1種でも、また2種以上の混合物として用いてもよい。

【0014】(C)の界面活性剤の配合量は、(A)の亜鉛合金粉末10.0重量部に対して0.01~1.0重量部である。配合量が0.01重量%未満では、亜鉛合金粉末に対する防食効果が十分に発揮されない。一方、その配合量が1.0重量%を越えると、亜鉛合金粉末表面に形成される界面活性剤の被膜が厚くなり過ぎたり、過剰な界面活性剤が放電反応を妨害するため、放電性能が低下して放電持続時間が短くなる。

【0015】本発明のアルカリ電池に用いられるゲル状負極は、前述の(A)、アルカリ電解液ならびに防食効果のために配合した(B)及び(C)を含有するほか、必要に応じてゲル化剤やその他の添加剤を含有してもよい。

【0016】前記のゲル状負極は、たとえば以下のような方法によって調製することができる。

【0017】まず、前記のビスマス化合物(B)をカルボキシメチルセルロース、ポリアクリル酸又はポリアクリル酸ソーダなどのゲル化剤と均一に混合し、この混合物を亜鉛合金粉末(A)と、更に均一に混合する。この

段階では、亜鉛合金粉末(A)50~80重量部、アルカリ電解液20~50重量部、ゲル化剤0.3~1.5重量部の割合で配合することが望ましい。

【0018】ついで、該混合物を、あらかじめ前記の界面活性剤(C)を溶解又は分散させたアルカリ電解液に加えて、減圧下で攪拌して混合することにより、ゲル状負極を調製する。なお、この混合時の減圧条件は、混合物中の空気などを十分に脱気する観点から、混合初期では絶対圧力を500Torr以下とし、混合後期では同圧力を300Torr以下とすることが望ましい。

【0019】あるいはこのような操作に代えて、以下の①~③のいずれかの操作を行うことによって、界面活性剤をゲル状負極に賦与してもよい。①界面活性剤をあらかじめ亜鉛粉末合金に付着させておく。②ビスマス化合物、ゲル化剤及び亜鉛合金粉末の混合物をアルカリ電解液に混合する際に、界面活性剤を添加する。③電池に組込まれるセパレータに界面活性剤を含浸させておくか、又は必要に応じて組込まれる不織布などからなる電解液保持材に、界面活性剤を含浸させておく。

【0020】本発明のアルカリ電池は、通常、前記のゲル状負極とともに、正極合剤、セパレータなどが組込まれる。

【0021】前記の正極合剤の活物質としては、たとえば二酸化マンガ、酸化銀、酸素、オキシ水酸化ニッケルなどが用いられる。

【0022】前記のセパレータとしては、セルロース、ポリエチレン、ポリプロピレン、アセタール化ポリビニルアルコールなどからなる不織布などが用いられる。また、ボタン形などのアルカリ電池では、通常、電解液保持材なども組込まれる。

【0023】

【作用】本発明によれば、活物質としての汞化処理を施さない亜鉛合金粉末と、アルカリ電解液とを含有するゲル状負極を備えたアルカリ電池において、前記ゲル状負極は、防食剤として配合するビスマス化合物及び界面活性剤の効果によって、該亜鉛合金粉末の腐食を十分に防止することができる。その機構は次のとおりである。

【0024】すなわち、ビスマス化合物の一部はアルカリ電解液に溶解してビスマスイオンとなる。このビスマスイオンは、酸化還元反応により亜鉛合金粉末の表面に金属ビスマス又はビスマス化合物となって析出するため、該亜鉛合金粉末の水素過電圧を高めて、防食効果を発揮できる。

【0025】一方、アルキルフェニル基を有する界面活性剤は、その親水性基により亜鉛合金粉末の表面に良好に吸着するため、該亜鉛合金粉末の表面に疎水性のアルキルフェニル基の強固な被膜を形成し、防食効果に寄与する。

【0026】このようなビスマス化合物と、アルキルフェニル基を有する界面活性剤との相互作用により、汞化

5

処理を施さない亜鉛合金粉末の腐食を十分に防止したゲル状負極を得ることができる。

#### 【0027】

【発明の効果】本発明の組成によるゲル状負極を用いることにより、亜鉛合金粉末を汞化处理しなくても、放電持続時間を低下させることなく、アルカリ電解液による亜鉛合金粉末の腐食を防止することができる。その結果、貯蔵中の水素ガス発生に伴う内圧上昇を抑制でき、電解液の漏れや電池の破裂を防止した高性能のアルカリ電池を提供することができる。

#### 【0028】

【実施例】以下、本発明を実施例及び比較例によって詳細に説明する。これらの例において、部はすべて重量部である。また、本発明はこれらの実施例によって限定されるものではない。

#### 【0029】実施例1

まず、ポリアクリル酸0.6部に、酸化ビスマス0.072部を加え、ポットミルで10分間、均一に混合した。この混合物を、Bi0.05重量%及びIn0.05重量%を亜鉛に添加した合金組成の、汞化处理されていない亜鉛合金65部に加えて、汎用混合機で5分間、均一に混合した。亜鉛合金粉末に対する酸化ビスマスの配合比は、ビスマス換算で0.1重量%である。

【0030】3.5重量%の酸化亜鉛を溶解させた35重量%の水酸化カリウム水溶液35部に、ノニルベンゼンスルホン酸カリウム0.065部（すなわち亜鉛合金粉末に対して0.1重量%）を分散させた液を混合器に仕込み、これに上記の亜鉛合金粉末、ポリアクリル酸及び酸化ビスマスの混合物を、4分間かけて徐々に添加しながら、絶対圧力150Torr以下の減圧下で撹拌した後、さらに絶対圧力10Torr以下まで減圧して5分間撹拌して混合し、均一なゲル状物を得た。

【0031】得られたゲル状負極を用いて、図1に示すJIS規格LR6形（単3形）のアルカリ電池を組立てた。すなわち、図1において、正極端子を兼ねる有底円筒形の金属缶1内には、円筒状に加圧成形した正極合剤2が充填されている。この正極合剤2は、二酸化マンガ粉末とカーボン粉末とを混合し、これを金属缶1内に収納し、所定の圧力で中空円筒状に加圧成形したものである。前記正極合剤2の中空部には、アセタール化ポリビニルアルコール繊維の不織布からなる有底円筒状のセパレータ3を介して、前述の方法で得られたゲル状負極4が充填されている。このゲル状負極4の中に、黄銅製

6

の負極集電体5が、その上端部を該負極4より突出するように挿着されている。この負極集電体5の突出部の外周面及び前記金属缶1の上部内周面には、ポリアミド樹脂からなる二重環状の絶縁ガasket6が配設されている。このガasket6の二重環状部の間には、リング状の金属板7が配設され、かつ該金属板7には負極端子を兼ねる帽子形の金属封口板8が前記集電棒5の頭部に当接するように配設されている。そして、前記金属缶1の開口縁を内方に屈曲させることにより、前記ガasket6及び前記金属缶1によって、該金属缶1内を密封している。

#### 【0032】実施例2、3及び比較例1、2

表1に示す量のノニルベンゼンスルホン酸カリウムを配合した以外は実施例1と同様にして、アルカリ電池を作製した。

#### 【0033】比較例3

ノニルベンゼンスルホン酸カリウムを配合しなかった以外は実施例1と同様にして、アルカリ電池を作製した。

#### 【0034】実施例4、5及び比較例4、5

表1に示す量の酸化ビスマスを配合した以外は実施例1と同様にして、アルカリ電池を作製した。

#### 【0035】比較例6

酸化ビスマスを配合しなかった以外は実施例1と同様にして、アルカリ電池を作製した。

#### 【0036】実施例6～9

分子中に表1に示す炭素数のアルキル基を有するアルキルベンゼンスルホン酸カリウムを配合した以外は実施例1と同様にして、アルカリ電池を作製した。

#### 【0037】試験例1

実施例1～9及び比較例1～6で作製したアルカリ電池について、それぞれ10個の電池を試料とし、放電持続時間を測定してその平均値を求めた。すなわち、負荷抵抗10Ωを持続しつつ20℃で連続放電を行い、終止電圧が0.9Vになった時間を放電持続時間とした。

【0038】また、それぞれ20個の電池を試料とし、60℃の恒温槽中に貯蔵して、1カ月後及び3カ月後に10個ずつ取出し、これらを水中で分解して、電池内に発生している水素ガスを捕集し、貯蔵中に発生した水素ガス量を測定して、その平均値を求めた。

【0039】これらの放電持続時間及び水素ガス発生量をまとめて、表1に示す。

#### 【0040】

#### 【表1】

表1

	酸化ビスマス ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) 配合量 (重量%; *1)	アルキルベンゼン スルホン酸カリウム アルキル基 の炭素数 配合量 (重量%; *2)		放電持続時間 (h)	水素ガス発生量 ( $\text{cm}^3$ )	
		アルキル基 の炭素数	配合量 (重量%; *2)		貯蔵 1ヵ月後	貯蔵 3ヵ月後
1	0.1	9	0.1	18.1	0.8	1.5
2	0.1	9	0.01	18.2	0.8	1.4
3	0.1	9	1.0	18.0	0.9	1.4
4	0.01	9	0.1	18.0	0.8	1.4
5	1.0	9	0.1	18.0	0.9	1.5
6	0.1	5	0.1	18.2	0.9	1.5
7	0.1	12	0.1	18.0	0.9	1.4
8	0.1	18	0.1	18.1	0.9	1.4
9	0.1	35	0.1	17.9	0.9	1.4
1	0.1	9	0.005	18.1	1.3	2.0
2	0.1	9	2.0	15.1	0.9	1.9
3	0.1	-	-	18.1	1.3	2.2
4	0.005	9	0.1	18.0	1.8	2.4
5	2.0	9	0.1	17.9	2.4	3.9
6	-	9	0.1	17.9	1.6	2.3

実施例

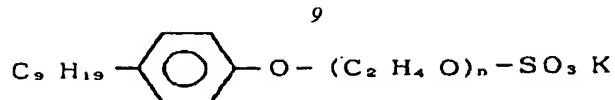
比較例

\* 1...亜鉛合金粉末に対してのビスマス換算重量%。  
 \* 2...亜鉛合金粉末に対しての重量%。

【0041】表1から明らかなように、実施例1～9のアルカリ電池は、比較例1～6のアルカリ電池に比べて、貯蔵中の水素ガス発生量が少なく、ゲル状負極の亜鉛合金粉末の腐食が十分に防止されていることがわかる。しかも、放電持続時間が長く、放電性能が良好であることもわかる。これは、ゲル状負極の亜鉛合金粉末の防食剤として、ビスマス化合物及びアルキルベンゼンスルホン酸カリウムを適量で併用していることによる。

【0042】実施例10～18及び比較例7～11  
 ノニルベンゼンスルホン酸カリの代わりに、次式のポリ  
 オキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸エステルカ  
 リウム塩を用いた以外は、実施例1と同様にして、アル  
 カリ電池を作製した。

【0043】  
 【化2】



【0044】ただし、実施例10はポリオキシエチレン(10)ノニルフェニルエーテル硫酸エステルカリウム塩(カッコ内はオキシエチレン付加モル数を示す)を用い、酸化ビスマスと界面活性剤をそれぞれ実施例1と同じ量用いたもの、実施例11、12及び比較例7、8は界面活性剤の量を変えたもの、実施例13、14及び比較例9、10は酸化ビスマスの量を変えたもの、比較例11は酸化ビスマスを配合しなかったもの、実施例15

10

～18は界面活性剤のオキシエチレン単位の平均付加モル数を変えたものである。それぞれの配合量と、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル硫酸エステルカリウム塩のオキシエチレン単位の付加モル数を表2に示す。

#### 【0045】試験例2

試料として実施例10～18及び比較例7～11で作製したアルカリ電池を用いて、試験例1と同様の評価を行った。その結果を表2に示す。

#### 【0046】

#### 【表2】

表 2

	酸化ビスマス ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ )	アルキルベンゼン スルホン酸カリウム		放電持続時間 (h)	水素ガス発生量 ( $\text{cm}^3$ )	
	配合量 (重量%; *1)	アルキル基 の炭素数	配合量 (重量%; *2)		貯蔵 1ヵ月後	貯蔵 3ヵ月後
実 施 例	10	10	0.1	17.9	0.8	4
	11	10	0.1	18.1	0.9	5
	12	10	1.0	17.8	0.8	4
	13	10	0.1	18.2	0.8	4
	14	10	0.1	18.1	0.9	5
	15	4	0.1	17.9	0.8	4
	16	20	0.1	18.0	0.8	5
	17	40	0.1	17.9	0.9	6
	18	60	0.1	17.8	0.9	5
比 較 例	7	10	0.005	18.0	1.3	2
	8	10	2.0	15.3	0.9	9
	9	10	0.1	18.0	1.8	6
	10	10	0.1	17.9	2.5	9
	11	10	0.1	17.9	1.6	5

\* 1…亜鉛合金粉末に対してのビスマス換算重量%。

\* 2…亜鉛合金粉末に対しての重量%。

【0047】表2から明らかなように、実施例11～18のアルカリ電池は、比較例7～11のアルカリ電池に比べて貯蔵中の水素ガス発生量が少なく、ゲル状負極の亜鉛合金粉末の腐食が十分に防止されていることがわかる。しかも、放電持続時間が長く、放電性能が良好であることもわかる。これは、ゲル状負極の亜鉛合金粉末の防食剤として、ビスマス化合物及びポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル硫酸エステルカリウム塩を適

量で併用していることによる。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1のアルカリ電池の断面図である。

【符号の説明】

1. 金属缶
2. 正極合剤
3. セパレータ
4. ゲル状負極



13

5. 負極集電体  
6. 絶縁ガスケット

14

7. リング状金属板  
8. 金属封口板

【図 1】

